

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

Monsieur Ali CHAHINE

Candidat au Doctorat de Chimie théorique,
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :

Contribution à l'étude computationnelle des cristaux moléculaires pour des applications de conversion de l'énergie

Dirigée par Monsieur JEAN-MARC SOTIROPOULOS et Monsieur Panagiotis KARAMANIS

le 9 octobre 2026 à 10h00

Lieu : Bâtiment CURIB Université de Rouen 25 rue Lucien Tesnière 76130 Mont-Saint-Aignan

Salle : 067

Composition du jury :

M. Jean-Marc SOTIROPOULOS, Directeur de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
M. Panagiotis KARAMANIS, Chargé de recherche	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-directeur de thèse
M. Joseph KIOSEOGLOU, Professeur	Université Aristote de Thessalonique	Rapporteur
M. Christos GAROUFALIS, Associate Professor	Université de Patras	Rapporteur
M. Georgios FANOURGAKIS, Assistant professor	Université Aristote de Thessalonique	Examineur
Mme Karinne MIQUEU, Directeur de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinatrice

Mots-clés : Cristaux moléculaires, Prédiction de structures cristallines, Empilement moléculaire, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Transport électronique, Semi-conducteurs organiques

Résumé :

Cette thèse porte sur l'étude computationnelle de cristaux moléculaires destinés à la conversion de l'énergie. Elle examine comment la structure moléculaire et l'empilement influencent leurs propriétés électroniques, optiques et de transport. Nous avons ainsi cherché à relier les arrangements moléculaires locaux aux propriétés du cristal périodique. Nous avons d'abord développé plusieurs outils complémentaires. PiStack reconstruit les molécules à travers les frontières périodiques, sélectionne des paires voisines et quantifie leur séparation, leur glissement, leur recouvrement projeté et leur environnement de contacts. FO-tinteg calcule les intégrales de transfert entre orbitales de fragments, tandis que μ -3D utilise ces couplages pour déterminer des mobilités directionnelles selon Marcus-Hush. La chaîne de calcul m_{eff} détermine les masses effectives principales et leurs directions. Nous avons ensuite appliqué cette démarche à l'A-DCV-DPPTT. Après l'étude de ses conformations et de la simplification des chaînes alkyles, des structures cristallines candidates ont été générées par recuit simulé de Monte-Carlo et par l'algorithme évolutionnaire d'USPEX, puis affinées par champ de force et théorie de la fonctionnelle de la densité périodique. Cette recherche visait à constituer un ensemble varié d'arrangements plausibles plutôt qu'à identifier exclusivement un minimum global. Deux familles ont été retenues : des arrangements colonnaires compacts et des arrangements en couches plus décalés latéralement. Elles diffèrent par le glissement moléculaire, le recouvrement du cœur conjugué et la distribution des contacts voisins. Les calculs périodiques montrent que ces différences modifient les bords des bandes frontières, les gaps et les dispersions électroniques. Nous avons étudié le transport électronique au moyen de descriptions localisée et périodique. Dans les cristaux colonnaires, une voie d'empilement π domine, avec une intégrale de transfert maximale de 122,43 meV. Les structures en couches conservent plusieurs contacts pertinents et favorisent le transport dans la région cristallographique bc. La comparaison avec l'énergie de réorganisation situe les voies les plus fortes près ou au-delà de la transition entre les limites localisée et de type bande. Les analyses Marcus-Hush et de masse effective identifient généralement des régions favorables compatibles, mais diffèrent sur la dimensionnalité du transport. Les masses effectives les plus faibles, comprises entre $0,13m_0$ et $0,43m_0$, confirment sa forte anisotropie. Nous avons également examiné la réponse diélectrique et les propriétés optiques. Dans quatre cristaux, la direction de polarisation électronique statique maximale se situe à environ 8–20° de celle de la masse effective la plus faible. Les calculs CPKS dynamiques donnent des gaps optiques de 1,09 à 1,40 eV. La TD-DFT appliquée à des dimères extraits des cristaux montre que l'environnement local modifie les énergies d'excitation, les forces d'oscillateur et les contributions des orbitales frontières. Enfin, nous avons appliqué cette démarche dans une étude expérimentale collaborative de cinq dérivés du thiéno[3,2-b]thiophène-DPP portant différents accepteurs terminaux. La voltammétrie cyclique montre que la substitution terminale affecte davantage la LUMO que la HOMO. HSE06 donne les gaps électroniques les plus proches de l'expérience, avec un écart absolu moyen de 0,14 eV, tandis que la TD-DFT reproduit la réponse optique de basse énergie avec des écarts de 0,06 à 0,18 eV.